



TITLE:

A_xZrSe₂(A=Li,Na,K,Rb,Cs)の超伝導(インターカレーションの機構と物性(第2回),科研費研究会報告(1981年度))

AUTHOR(S):

大貫, 惇睦; 山中, 昭司; 稲田, ルミ子; 木戸, 真美; 田沼, 静一

CITATION:

大貫, 惇睦 ...[et al]. A_xZrSe₂(A=Li,Na,K,Rb,Cs)の超伝導(インターカレーションの機構と物性(第2回),科研費研究会報告(1981年度)). 物性研究 1982, 38(3): A64-A67

ISSUE DATE:

1982-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90664>

RIGHT:

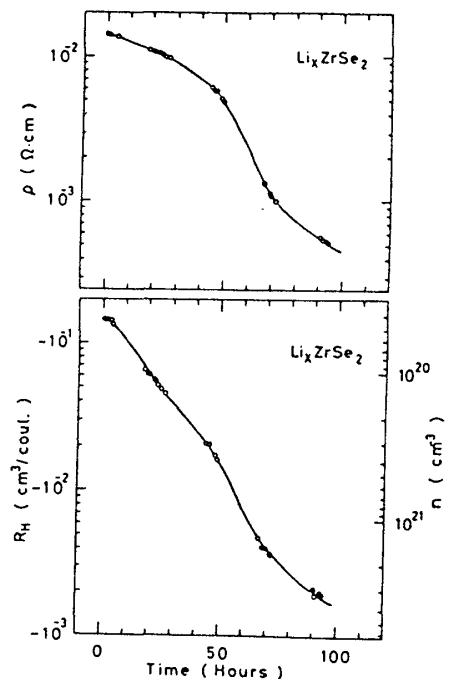
A_xZrSe_2 ($A=Li, Na, K, Rb, Cs$) の超伝導

筑波大学・物質工学系^A, 広島大学・工学部^B, 東京大学・物性研究所^C
大貫惇睦^A, 山中昭司^B, 稲田ルミ子^C, 木戸真美^C, 田沼静一^C

ヘキサン溶液に溶けたノルマル・ブチルリチウム溶液 ($CH_3(CH_2)_3Li$, $nBuLi$ と略す) と Na , K , Rb , Cs を溶かした hexamethyl phosphoric triamide ($[I(CH_3)_2N]_3PO$, $Hmpa$ と略す) 溶液に層状構造をなす遷移金属4"カルコゲナイドの一つである半導体の $ZrSe_2$ 単結晶を反応させることにより合成した A_xZrSe_2 ($A=Li, Na, K, Rb, Cs$) の超伝導について報告する。

1) 結晶構造

Li_x は CdI_2 型結晶構造をなす $ZrSe_2$ の八面体位置を占め Li_xZrSe_2 ($0 < x \leq 1$) となるので、他のアルカリ金属も同様な配位を取りと見られる。アルカリ金属イオン半径の大きさに応じて A_xZrSe_2 の格子定数 c -値は変化し、例えば $LiZrSe_2$ で 8%, $RbZrSe_2$ で 35% もとの c -値に比べて増大する。しかし、X線の回折ピークに現われる (00 l) 線は単一ではなく、例えば $K_{0.78}ZrSe_2$ (#2) では c -値が 8.62 Å, 8.16 Å, 8.01 Å, 7.98 Å であり 4 本のピークが出現する。これはアルカリイオンが層内で一様に分布しているのではなく、単結晶の $ZrSe_2$ の端は密度が濃く、中心に向うにつれて薄くなっているためであろう。 $2H-TaS_2$ と $nBuLi$ 液との反応では $TaS_2 \rightarrow Li_{1/3}TaS_2 \rightarrow Li_{2/3}TaS_2 \rightarrow LiTaS_2$ と Li は規則的構造を取ることを Mühlberger らは明らかにしているが、 A_xZrSe_2 の場合も類似の規則的構造をとって Li の濃度は階段状に分布していると推測される。



第1図 リチウムイニターカレーションに伴う電気抵抗 ρ とホール係数 R_H の時間依存性

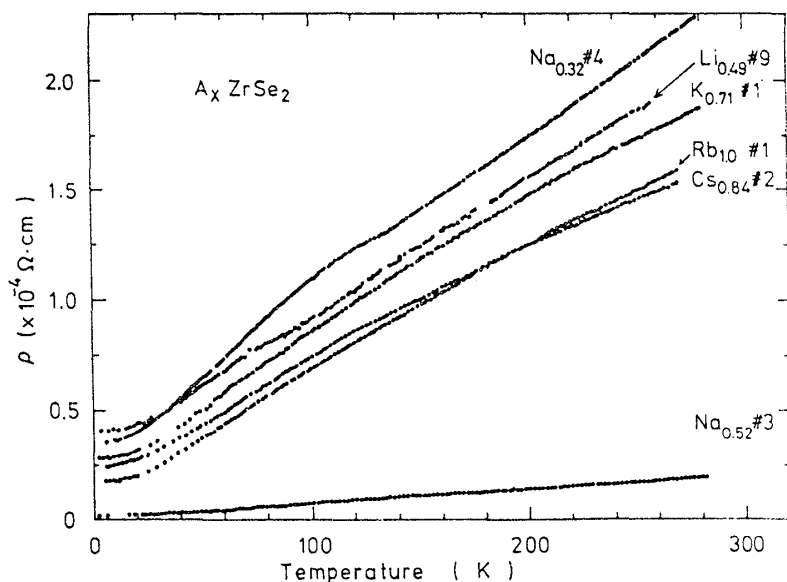
2) 電荷移動度

原子として層内に侵入したアルカリ金属は外殻の s -電子を母結晶に供与し、イオン化する。第1図はこれを最も端的に証明する実験結果である。 $nBuLi$ 溶液と反応させると、 Li_x のイニターカレーションに伴って $ZrSe_2$ の電気抵抗は $10^2 \Omega \cdot cm$ から $10^4 \Omega \cdot cm$

A_xZrSe_2	$\rho (\times 10^2 \Omega \cdot cm)$ R.T. 4.2K	$R_H (\times 10^3 cm^3/coul.)$	$n (\times 10^{21} cm^{-3})$	f
$Li_{0.23}ZrSe_2$ #2	4.05 0.840	-3.06	2.04	0.7 ± 0.1
$Li_{0.45}ZrSe_2$ #3		-1.47	4.25	0.8 ± 0.1
$Li_{0.95}ZrSe_2$ #10		-1.03	6.06	0.50 ± 0.02
$Na_{0.32}ZrSe_2$ #4	2.04 0.354	-1.38	4.54	1.1 ± 0.1
$K_{0.78}ZrSe_2$ #2	1.96 0.244	-8.80	0.71	0.09 ± 0.02
$Rb_{1.0}ZrSe_2$ #2	1.40 0.238	-3.31	1.89	0.19 ± 0.02
$Cs_{0.84}ZrSe_2$ #2	1.53 0.250			

第1表 A_xZrSe_2 の電気抵抗 ρ , ホール係数 R_H , キャリヤ数 n , 電荷移動度 f

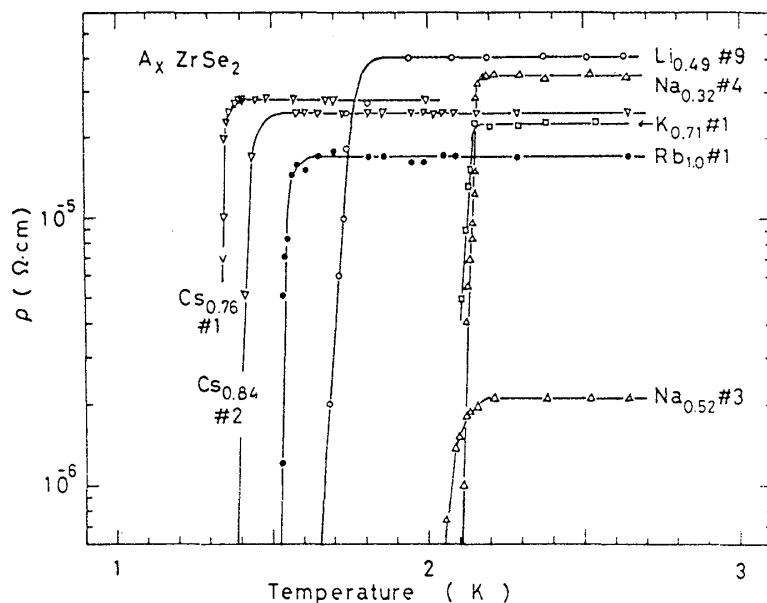
に数日で減少し、半導体から金属に変わる。それは電子のキャリア数が 10^{19} cm^{-3} から 10^{21} cm^{-3} に増大したことによる。LiTiSe₂ の場合、TiSe₂ の空の t_{2g} バンドを Li の 2s-電子が rigid band 的に占めたと考え、最近 McCann は理論的に支持している。このことが $A_x\text{ZrSe}_2$ の場合もあてはまるとすると、このフェルミ面は V 族の 1T-TaSe₂ や 1T-TaSe₂ (VSe₂) の円筒状に近いフェルミ面となる。今、 $A_x\text{ZrSe}_2$ の x を原子吸光分析により決定し、キャリア数をホール効果から決定すると電荷移動度が求められる (第1表参照)。 $A_x\text{ZrSe}_2$ の x が 0.5 以下の場合は μ は 1 に近く、 x が 1 に近いと μ は 0.1 ~ 0.2 程度となる。これは x が小さいと円筒状に近いと推測される $A_x\text{ZrSe}_2$ のフェルミ面が c 軸方向に細くなり、従ってキャリアの移動度は比較的大きくなり、しかも磁場は結晶の形状から c 軸方向を向いているため、すべての電子がホール効果に寄与するためである。一方、 x が大きくなると、たとえ完全にアルカリ金属がイオン化しても移動度が小さいためイオンのまわりに局在しているような電子が存在するためであろう。



第2図 $A_x\text{ZrSe}_2$ の電気抵抗の温度依存性

3) 電気抵抗

第2図に $A_x\text{ZrSe}_2$ の電気抵抗の温度依存性を示す。Li_{0.49}ZrSe₂ (#9) は室温から 90 K まで温度に比例して減少するが、70 K 付近に "コブ" が見られる。同様に Na_{0.32}ZrSe₂ (#4) や Na_{0.52}ZrSe₂ (#3) もそれぞれ 110 K と 140 K 付近に "コブ" がある。これはグラファイト層間化合物で見出されているように、"コブ" が見られる温度以下でアルカリ金属が層内で規則格子を組むためと思われる。一方、K_{0.71}ZrSe₂, Rb_{1.0}ZrSe₂ や Cs_{0.84}ZrSe₂ は電気抵抗は温度に対して負の曲率をもっている。これは大変奇妙な振舞いであるが、同様な現象は TaSe₃ で見出されている。



第3図 $A_x\text{ZrSe}_2$ の超伝導

4) 超伝導遷移温度

1T-TaSe₂ や VSe₂ は 0.5K まで超伝導を示さないうが (1T-TaSe₂ は低温で絶縁体になる), 面心立方構造と似たような類似のフェルミ面を持つと思われる A_xZrSe₂ (A=Li, Na, K, Rb, Cs) は x の値に依らず超伝導となる (第3回参照). その T_c はそれぞれ 1.7K, 2.0K, 2.1K, 1.7K と 1.4K である.

5) 上部臨界磁場

結晶構造上の異方性はフェルミ面の異方性をもたらし, 従って超伝導の上部臨界磁場 H_{c2} も異方性を持つ. 磁場と試料の層面とのなす角度を θ としたときの H_{c2}(θ) の θ-依存性を第4図に示す. 図で H_{c2||} と H_{c2⊥} は磁場が層面に平行 (θ=0) 及び垂直 (θ=90°) の場合に対応し, その比は 3~6 である. また, 実線は有効質量モデルによる理論曲線である.

今, フェルミ面を回転楕円体と仮定し, 層内でのキャリアの運動に対する有効質量を m_{||}^{*}, 層に垂直方向を m_⊥^{*} とすると, m_⊥^{*} は m_{||}^{*} よりずっと大きい. コヒーレンス長 λ_c は m_{||}^{*}-1/2 に比例するのだから, λ_c は λ_{||} に比べてずっと小さくなる. 従って, 磁場を層面から θ 傾けて印加したときの試料を貫く磁束量子は楕円となり, その面積は

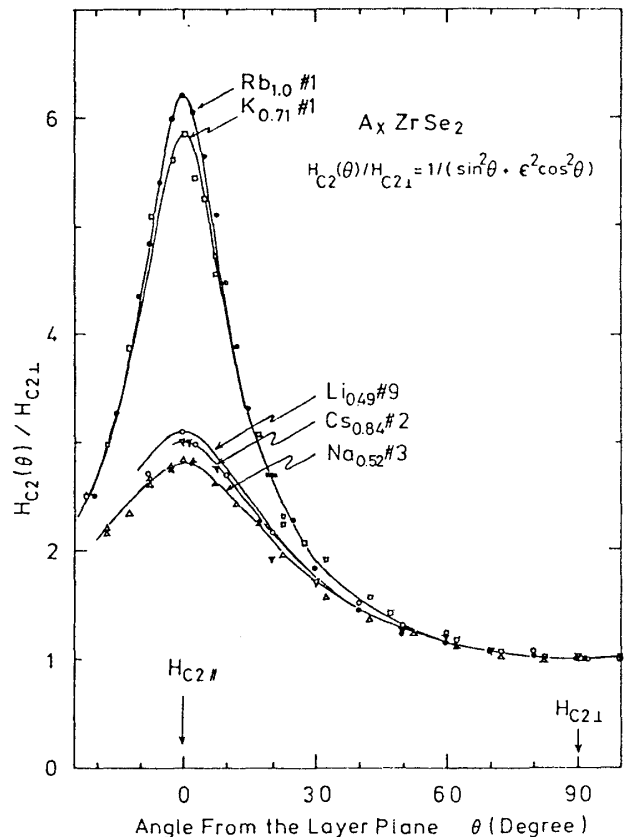
$\pi \lambda_{c||}^2 (\sin^2 \theta + (\lambda_{c\perp} / \lambda_{c||})^2 \cos^2 \theta)^{1/2}$ である. H_{c2} は試料が磁束量子 (Φ₀) に満たされたときの磁場であるから,

$$H_{c2}(\theta) = \Phi_0 / \pi \lambda_{c||}^2 (\sin^2 \theta + (\lambda_{c\perp} / \lambda_{c||})^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \\ = H_{c2\perp} / (\sin^2 \theta + \varepsilon^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (1)$$

ここで, $\varepsilon = \lambda_{c\perp} / \lambda_{c||} = (m_{||}^* / m_{\perp}^*)^{1/2} = H_{c2\perp} / H_{c2||}$ であり, この ε が有効質量モデルと呼ばれるゆえんである. 実験結果は上式の理論曲線と比較的良好に一致している. 従って, フェルミ面は c 軸方向に長軸を持つ回転楕円体に近いものと推測され, 1T-TaSe₂ や 1T-TaSe₂ (VSe₂) の円筒状フェルミ面とは少し違っているであろう.

次に A_xZrSe₂ の H_{c2||} と H_{c2⊥} の温度依存性を第5図に示す. T_c 近傍では H_{c2} は T_c-T に比例するが, より低温ではこの種の層状物質に特有な正の曲率を示す.

T_c 近傍でのコヒーレンス長は $\lambda_c(T) = \lambda_c(0) (1 - T/T_c)^{1/2}$ なのだから (1) 式に代入すると,



第4図 H_{c2}(θ)/H_{c2⊥} の角度依存性

$$H_{C2\parallel}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}(0)\xi_{\perp}(0)} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (2)$$

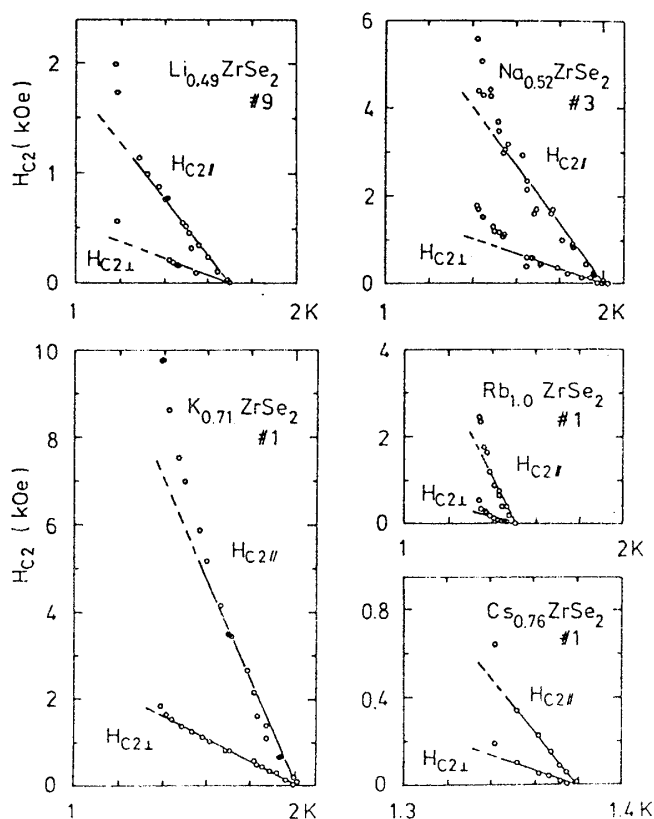
$$H_{C2\perp}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}^2(0)} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (3)$$

となり、上式を用いて $\xi_{\parallel}(0)$ と $\xi_{\perp}(0)$ を求めることが出来る。その結果を第2表に示す。 $\xi_{\perp}(0)$ は 60 Å から 150 Å であり、 $\xi_{\parallel}(0)$ は $\xi_{\perp}(0)$ に比べて3倍から7倍大きい。第2表の s は格子定数 c 値であるが、層に垂直方向のコヒーレンス長 $\xi_{\perp}(0)$ は s より10倍から20倍大きいので、 A_xZrSe_2 は異方性のある3次元超伝導体と結論される。

6) まとめ

層状構造を有する半導体の $ZrSe_2$ へのアルカリ金属のインターカレーションは、電気的性質に激的な変化をもたらす。アルカリ金属から $ZrSe_2$ への電荷供与により、キャリア数は2桁増大し半導体から金属に変化する。 A_xZrSe_2 ($0 < x \leq 1$) は約2K以下で超伝導となり、その臨界磁場の角度依存性は有効質量モデルに従う異方性のある3次元超伝導体である。

最後に、Hmpa 溶液をご恵与された青山学院大学 神崎愷氏に深く感謝致します。



第5図 A_xZrSe_2 の $H_{C2\parallel}$ と $H_{C2\perp}$ の温度依存性

A_xZrSe_2	T_c (K)	ΔT (K)	ϵ^2	m_x/m_e	$\xi_{\parallel}/\xi_{\perp}$	$(dH_{C2\parallel}/dT)_c$ (Oe/K)	$(dH_{C2\perp}/dT)_c$ (Oe/K)	$\xi_{\parallel}(0)$ (Å)	$\xi_{\perp}(0)$ (Å)	s (Å)	γ
$Li_{0.49}ZrSe_2$ #9	1.70	0.2	0.104	9.62	3.10	-2540	-759	510	150	~6.6	2600
at $t = T/T_c = 0.69$											
$Na_{0.52}ZrSe_2$ #3	2.00	0.2	0.128	7.84	2.80	-6720	-1740	310	80	~7.5	570
at $t = 0.705$											
$Na_{0.32}ZrSe_2$ #4	2.08	0.1	0.115	8.70	2.95	-7560	-2330	260	80	~7.0	660
at $t = 0.678$											
$K_{0.71}ZrSe_2$ #1	2.02	0.15	0.0292	34.2	5.85	-11400	-2640	250	58	8.5	260
at $t = 0.686$											
$K_{0.78}ZrSe_2$ #2	2.19	0.10	0.0308	32.5	5.70	-11600	-2100	400	72	8.1	360
at $t = 0.619$											
$Rb_{1.0}ZrSe_2$ #1	1.52	0.14	0.026	38.4	6.20	-14600	-2130	390	58	8.3	250
at $t = 0.888$											
$Rb_{1.0}ZrSe_2$ #2	1.85	0.15	0.044	22.8	4.77	-7880	-2000	300	110	8.3(?)	940
at $t = 0.745$											
$Cs_{0.76}ZrSe_2$ #1	1.39	0.07								9.2	
$Cs_{0.84}ZrSe_2$ #2	1.38	0.16	0.111	9.00	3.00	-17300	-3540	260	73	9.2	320
at $t = 0.978$											

第2表 A_xZrSe_2 の超伝導